

05-43806, Feb. 23, 1967, PRODUCTION OF ANTHRAQUINONE DYE, HANSEN
 and TOPP, et al., CO2D 5462

05-43806

L10: 1 of 4

05-43806

L10: 1 of 4

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an anthraquinone dye suited for the dyeing of a polyester synthetic fiber in bright greenish blue by alkylating 1-oxo-3-amino-4,7-diamino-5,6-phthaloylisoindoline.

CONSTITUTION: An inactive solvent (e.g. dichlorobenzene) is added to 1-oxo-3-amino-4,7-diamino-5,6-phthaloylisoindoline (compound II) in an amount of 1-3 times by weight. If required, an alcohol is added to the mixed solvent in an amount of 1-50wt.%. An acid binder (e.g. sodium carbonate) is then added, followed by an alkylating agent (e.g. an alkyl halide, a sulfuric acid ester, or an organic sulfonic acid ester) in an amount of 1-2 times by mole the amount of the compound II. If necessary, a phase transfer catalyst (e.g. a quaternary ammonium salt) is further added. The resulting mixture is allowed to react at 10-30.degree.C for 30min to 15hr to thereby obtain an anthraquinone dye represented by formula I (wherein R is an alkyl, an

05-43806

L10: 1 of 4

alkoxyalkyl, a cycloalkyl, an aryloxyalkyl, an aralkyl, an aralkyloxyalkyl, a hydroxyalkyl, an alkoxyalkoxyalkyl, or furfuryl).

3805

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-43806

(43) 公開日 平成5年(1993)2月23日

(51) Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 9 B 5/62

7375-4H

審査請求 未請求 請求項の数13(全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平3-209375

(22) 出願日 平成3年(1991)8月21日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 服部 誠

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 坂口 岩雄

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 森光 俊彦

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 諸石 光▲ひろ▼ (外1名)

最終頁に続く

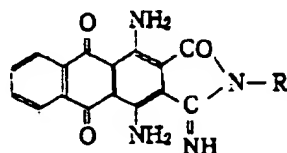
(54) 【発明の名称】 アントラキノン系染料の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 1-オキソ-3-イミノ-4,7-ジアミノ-5,6-フタロイルイソインドリンのアルキル化によるアントラキノン系染料を高品質、高収率に工業的に製造する。

【構成】 1-オキソ-3-イミノ-4,7-ジアミノ-5,6-フタロイルイソインドリンを不活性溶媒中で脱酸剤の存在下に、アルキル化剤としてハロゲン化アルキル類、硫酸もしくはリン酸エステル類又は有機スルホン酸エステル類を用い、硫酸エステル類以外のアルキル化剤を用いる場合には、更に相関移動触媒を用い、反応を行って下式

【化1】



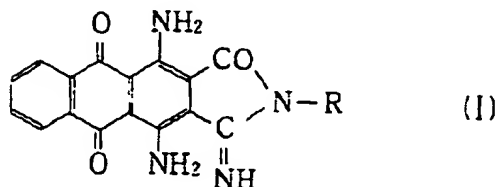
【式中、Rはアルキル、アルコキシアルキル、シクロア

ルキル、アリーロキシアルキル、アラルキルなどを表す。】で示されるアントラキノン系染料を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】1-オキソ-3-イミノ-4,7-ジアミノ-5,6-フタロイルイソインドリンを、不活性溶媒中で脱酸剤の存在下に、アルキル化剤と反応させて下記一般式(I)

【化1】



(式中、Rは飽和もしくは不飽和アルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アリーロキシアルキル基、アラルキル基、アラルキルオキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルコキシアルキル基またはフルフリル基を表す。)で示されるアントラキノ系染料を製造するにあたり、

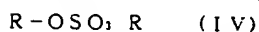
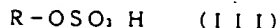
(1) アルキル化剤として

(i) 下記一般式(II)



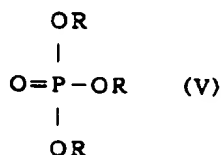
(式中、Xは塩素、臭素またはヨ素原子を表し、Rは前記の意味を有する。)で示されるハロゲン化アルキル類、

(ii) 下記一般式(III)もしくは(IV)



(式中、Rは前記の意味を有する。)で示される硫酸エステル類、

(iii) 下記一般式(V)



(式中、Rは前記の意味を有する。)で示されるリン酸エステル類、または、

(iv) 下記一般式(VI)



(式中、Aはフェニル基又はトリール基を表し、Rは前記の意味を有する。)で示される有機スルホン酸エステル類を用い、アルキル化剤がハロゲン化アルキル類、リン酸エステル類または有機スルホン酸エステル類であるときは、相間移動触媒の存在下に反応を行うことを特徴とする方法。

【請求項2】アルキル化剤がハロゲン化アルキル類またはリン酸エステル類であって、脱酸剤として炭酸水素ナトリウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、アルカリ金属の酢酸塩、リン酸塩およびリン酸水素塩、アルカリ土

類金属の炭酸塩、酢酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩および酸化物、ならびに脂肪族および環内窒素原子を有しない芳香族第三級アミンから選ばれる一種又は二種以上を用いる請求項1に記載の方法。

【請求項3】アルキル化剤が硫酸エステル類であって、脱酸剤として、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、アルカリ金属の酢酸塩、リン酸塩およびリン酸水素塩、アルカリ土類金属の炭酸塩、酢酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩および酸化物から選ばれる一種又は二種以上を用いる請求項1に記載の方法。

【請求項4】アルキル化剤が有機スルホン酸エステル類であって、脱酸剤として炭酸水素ナトリウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、アルカリ金属の酢酸塩、リン酸塩およびリン酸水素塩、アルカリ土類金属の炭酸塩、酢酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩および酸化物、ならびに脂肪族および環内窒素原子を有しない芳香族第三級アミンから選ばれる一種又は二種以上を用いる請求項1に記載の方法。

【請求項5】相間移動触媒が第4級アンモニウム化合物類、第4級ホスホニウム化合物類およびポリアルキレングリコール化合物類から選ばれる一種または二種以上である請求項1に記載の方法。

【請求項6】相間移動触媒を1-オキソ-3-イミノ-4,7-ジアミノ-5,6-フタロイルイソインドリンに対して0.1~2.0重量%用いる請求項1に記載の方法。

【請求項7】不活性溶媒を1-オキソ-3-イミノ-4,7-ジアミノ-5,6-フタロイルイソインドリンに対して1~5重量倍用いる請求項1に記載の方法。

【請求項8】不活性溶媒として芳香族炭化水素類、芳香族ハロゲン化炭化水素類および芳香族ニトロ化炭化水素類から選ばれる一種または二種以上の有機溶剤を用いる請求項1または7に記載の方法。

【請求項9】不活性溶媒として芳香族炭化水素類、芳香族ハロゲン化炭化水素類および芳香族ニトロ化炭化水素類から選ばれる一種または二種以上の有機溶剤とアルコール類との混合溶剤を用いる請求項1、4または7に記載の方法。

【請求項10】不活性溶媒として芳香族炭化水素類、芳香族ハロゲン化炭化水素類、芳香族ニトロ化炭化水素類およびアルコール類から選ばれる一種又は二種以上の有機溶剤を用いる請求項1、3または7に記載の方法。

【請求項11】脱酸剤を1-オキソ-3-イミノ-4,7-ジアミノ-5,6-フタロイルイソインドリン1モルに対して0.5~2モル用いる請求項1に記載の方法。

【請求項12】アルキル化剤を1-オキソ-3-イミノ-4,7-ジアミノ-5,6-フタロイルイソインドリン1モルに対して1~2モル用いる請求項1に記載の方

炭素数および
置換基を有する
は二種以上を

であって、
チウム、水
ウム、炭酸
トリウム、
炭酸および
酢酸塩、リ
れる一種又

エステル類
、炭酸水素
アルカリ金
アルカリ土
炭素数およ
び置換基を
有する二種以上を

アミン化合物
アルキレン
二種以上で

イミノ
インドリン
記載の方

イミノ
インドリン
方法、
類、芳香
炭化水素
を用いる

類、芳香
炭化水素
とアルコ
は7に記

炭素数、芳
炭化水素類
以上の有
法、
ノ-4、
リン1モ
方法、
イミノ
インドリ
記載の方

法。

【請求項13】反応を50～130℃で行う請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アントラキノン系染料の製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、1-オキソ-3-イミノ-4,7-ジアミノ-5,6-フタロイルイソインドリン（以下、イミノイソインドリンと略称する。）のアルキル化によるアントラキノン系染料の工業的に有利な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】イミノイソインドリンのアルキル化方法については、有機溶媒中、脱酸剤の存在下にp-トルエンスルホン酸エステルやハロゲン化アルキル等のアルキル化剤を用いる方法などが公知である。（例えば特公昭41-3712号公報等）

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの方法は、工業的規模で実施しようとする、染料製造時の操作性や、得られる染料の品質面において必ずしも満足のできるものではなかった。例えば時として非常に過剰に染料の結晶が得られたり、或いは諸堅牢度に満足のいかない染料が得られる。

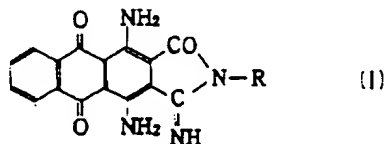
【0004】本発明者らは、高品質のアントラキノン系染料を高収率で工業的に製造する方法を見出すために鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、1-オキソ-3-イミノ-4,7-ジアミノ-5,6-フタロイルイソインドリンを不活性溶媒中で脱酸剤の存在下に、アルキル化剤と反応させて、下記一般式（I）

【0006】

【化2】



【0007】（式中、Rは前記の意味を有する）で示されるアントラキノン系染料を製造するにあたり、アルキル化剤として

（i）下記一般式（II）

$R-X$ （II）

（式中、Xは塩素、臭素または沃素原子を表し、Rは前記の意味を有する。）で示されるハロゲン化アルキル類、

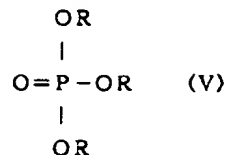
（ii）下記一般式（III）もしくは（IV）

$R-OSO_3H$ （III）

$R-OSO_3R$ （IV）

（式中、Rは前記の意味を有する。）で示される硫酸エステル類、

（iii）下記一般式（V）



（式中、Rは前記の意味を有する。）で示されるリン酸エステル類、または、

（iv）下記一般式（VI）

$A-SO_3R$ （VI）

（式中、Aはフェニル基又はトリール基を表し、Rは前記の意味を有する。）で示される有機スルホン酸エステル類を用い、アルキル化剤がハロゲン化アルキル類、リン酸エステル類または有機スルホン酸エステル類であるときは、相関移動触媒の存在下に反応を行うことを特徴とする方法である。

【0008】本発明において用いられる不活性溶媒としては、通常、ベンゼン、トルエン、キシレン類、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、モノ-、ジ-またはトリクロルベンゼン、ブロムベンゼン、クロルトルエンなどの芳香族ハロゲン化炭化水素類およびニトロベンゼン、ニトロトルエンなどの芳香族ニトロ化炭化水素類（A群）から選ばれる一種または二種以上である。これらの有機溶剤中、トルエン、キシレン、モノ又はジクロルベンゼン、ニトロベンゼン類が好適である。

【0009】アルキル化剤がハロゲン化アルキル類、リン酸エステル類または硫酸エステル類の場合には、上記以外に、炭素数1～4のアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数1～10の鎖状又は環状の脂肪族アルコール類および炭素数5以下のグリコール類（B群）から選ばれる一種又は二種以上の溶媒を用いることもできる。脂肪族アルコール類としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、n-ペンチルアルコール、シクロヘキシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、n-オクチルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどが例示され、グリコール類としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコールなどが例示される。

【0010】これらの不活性溶媒の使用量は特に制限されないが、通常はイミノイソインドリンに対し、1～5重量倍が適当である。本発明において、アルキル化剤として有機スルホン酸エステル類を用いる場合にはアントラキノン系染料の染料の性能をより一層向上させるため

に、A群の溶媒にB群の溶媒を併用する事が好ましい。又、アルキル化剤としてリン酸エステル類やハロゲン化アルキル類を用いる場合にも、場合によりA群の溶媒とB群の溶媒を併用してもよい。この場合のアルコール類の使用量は、混合溶剤中、好ましくは1〜50重量%、更に好ましくは5〜30重量%である。また、本発明の効果を損わない範囲で不活性溶媒に水が混入することは差し支えない。

【0011】本発明で用いられる脱酸剤は、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素リチウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸水素(二)ナトリウム、リン酸(二)水素カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、炭酸水素塩、炭酸塩、酢酸塩、リン酸塩およびリン酸水素塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、リン酸カルシウム、リン酸水素マグネシウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属の炭酸塩、酢酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩および酸化物、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N-メチルピペリジン、ジメチルシクロヘキシルアミンなどの脂肪族第三級アミン、N、N-ジメチルアニリン、N、N-ジエチルアニリン、N、N-ジメチルベンジルアミンなどの環内窒素原子を有しない芳香族第三級アミンから選ばれる一種または二種以上などである。

【0012】アルキル化剤がハロゲン化アルキル類、又はリン酸エステル類の場合には、脱酸剤として炭酸水素ナトリウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、アルカリ金属の酢酸塩、リン酸塩およびリン酸水素塩、アルカリ土類金属の炭酸塩、酢酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩および酸化物、ならびに脂肪族および環内窒素原子を有しない芳香族第三級アミンから選ばれる一種又は二種以上を用いるのが好ましい。

【0013】アルキル化剤が硫酸エステル類の場合には、脱酸剤として、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、アルカリ金属の酢酸塩、リン酸塩およびリン酸水素塩、アルカリ土類金属の炭酸塩、酢酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩および酸化物から選ばれる一種又は二種以上を用いるのが好ましい。

【0014】アルキル化剤が有機スルホン酸エステル類の場合には、脱酸剤として炭酸水素ナトリウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、アルカリ金属の酢酸塩、リン酸塩およびリン酸水素塩、アルカリ土類金属の炭酸塩、酢酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩および酸化物、ならびに脂肪族および環内窒素原子を有しない芳香族第三級アミンから選ばれる一種又は二種以上

を用いるのが好ましい。脱酸剤の使用量はイミノイソインドリンに対し、0.5〜2モル比が好ましい。

【0015】一般式(I I)で示されるハロゲン化アルキルとしては、例えばRとして前記の置換基を有するアルキルクロライド、アルキルブロマイド及びアルキルアイオダイドが挙げられる。一般式(I I I)又は(I V)で示される硫酸エステル類としてはRとして前記の置換基を有するジアルキル硫酸類及びモノアルキル硫酸類が挙げられる。一般式(V)で示されるリン酸エステル類としては、Rとして前記の置換基を有するリン酸エステル類が挙げられる。一般式(V I)で示される有機スルホン酸エステル化合物としては、たとえば、Rとして前記の置換基を有するベンゼンスルホン酸もしくはp-トルエンスルホン酸エステル化合物があげられる。これらのアルキル化剤の使用量は、イミノイソインドリンに対し、好ましくは1〜2モル比、更に好ましくは1.2〜1.6モル比である。

【0016】一般式(I)において、Rで表わされる飽和アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ドデシルなどの直鎖または分枝のC₁〜C₁₂アルキル基が例示され、不飽和アルキル基としては、ビニル、アリル、ブテニル、オクテニルなどのC₂〜C₈アルケニル基などが例示される。アルコキシアルキル基としては、メトキシエチル、エトキシエチル、プロポキシエチル、ブトキシエチル、オクチルオキシエチル、メトキシプロピル、エトキシプロピル、メトキシブチルなどのC₁〜C₄アルコキシC₁〜C₄アルキル基が、シクロアルキル基としてはシクロヘキシルなどが、アリーロキシアルキル基としてはフェノキシエチルなどのアリーロキシC₁〜C₄アルキル基が、アラルキル基としてはベンジル、フェネチルなどが、アラルキルオキシアルキル基としてはベンジロキシエチル、フェネチロキシエチルなどのアラルキルオキシC₁〜C₄アルキル基が、ヒドロキシアルキル基としてはヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、ヒドロキシブチルなどのヒドロキシC₁〜C₄アルキル基が、アルコキシアルコキシアルキル基としてはメトキシエトキシエチル、エトキシエトキシエチル、ブトキシエトキシエチルなどのC₁〜C₄アルコキシC₁〜C₄アルコキシC₁〜C₄アルキル基が、それぞれ例示される。Rはさらにフルフリル基であってもよい。

【0017】本発明で用いられる相間移動触媒は、特に限定されるものでなく公知のいずれのものでもよいが、第4級アンモニウム化合物、第4級ホスホニウム化合物およびポリアルキレングリコール化合物などが好ましい。第4級アンモニウム化合物は、例えば、下記一般式(V I I)または(V I I I)で示すことができる。

【0018】

【化3】

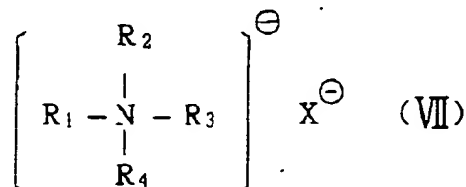
ミノイソイ

ン化アル
を有するア
アルキルア
又は(1

して前記の
ルキル硫酸
ン酸エステ
リン酸ニ
ミれる有機
、Rとし
うしくは
られる。ニ
ンドリン
しくは1.2

される飽
ビル、ブ
ルなどの
され、不
テニル、
が例示さ
キシエチ
キシエチ
、エトキ
アルコキ
としては
ル基とし
〜C₁、
、フェネ
ではベン
どのアラ
キシアル
シプロピ
C₁アル
してはメ
ル、プト
ンC₁〜
ぞれ例示

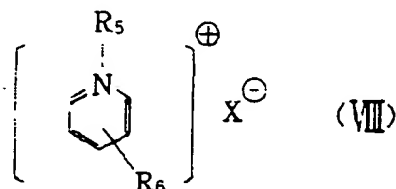
、特に
よいが、
化合物
好まし
一般式
る。



【0019】〔式中、R₁、R₂はそれぞれ独立に炭素数1〜24のアルキル基または置換されていてもよいフェニルまたはベンジル基、R₃、R₄はそれぞれ独立に炭素数1〜10のアルキル基、Xはアニオン残基を表わす。〕

【0020】

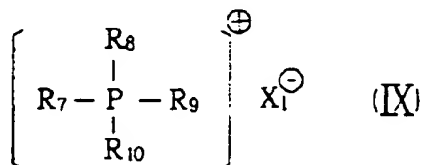
〔化4〕



【0021】〔式中、R₅は炭素数1〜24のアルキル基または置換されていてもよいベンジル基、R₆は水素原子またはメチル基を表わし、Xは前記の意味を有する。〕第4級ホスホニウム化合物は、例えば、下記一般式(IX)で示すことができる。

【0022】

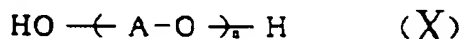
〔化5〕



【0023】〔式中、R₇は炭素数1〜24のアルキル基、フェニル基またはベンジル基、R₈、R₉、R₁₀はそれぞれ独立に炭素数1〜24のアルキル基またはフェニル基、X₁はアニオン残基を表わす。〕

【0024】ポリアルキレングリコール化合物は、例えば、下記一般式(X)で示すことができる。

〔化6〕



【0025】〔式中、Aは炭素数2〜4の2価の脂肪族飽和炭化水素残基、nは5〜150の数を表わす。〕

【0026】一般式(VII) (VIII)においてXで表わされるアニオン残基としては、塩素、臭素、イオウの他、硫酸塩、リン酸塩、酢酸塩、メチル硫酸塩、エチル硫酸塩、硫酸水素塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、炭酸塩、炭酸水素塩、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、青酸塩、シアニド酸塩、チオシアニド酸塩、硝酸塩の残基、および水酸基があげられる。

8

【0027】第4級アンモニウム化合物の具体例としては、たとえば次の化合物があげられる。テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラ-n-プロピルアンモニウムクロリド、テトラ-n-ブチルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムメチル硫酸塩、テトラエチルアンモニウムニチル硫酸塩、トリエチルプロピルアンモニウムクロリド、オクチルトリメチルアンモニウムクロリド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド、テトラコシルトリメチルアンモニウムクロリド、ジーオクタデシルジメチルアンモニウムクロリド、ジヘプタデシルジメチルアンモニウムクロリド、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド等のテトラアルキルアンモニウム化合物。

【0028】ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリプロピルアンモニウムクロリド、ベンジルエチルジプロピルアンモニウムクロリド、ドデシルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、o、mまたはp-メキシベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、o、m、p-クロロベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、オクチルベンジルジメチルアンモニウムクロリド、ジエチルベンジルアンモニウムクロリド、ジメチルベンジルフェニルアンモニウムクロリド等のベンジルトリアルキルアンモニウム化合物、ジベンジルジアルキルアンモニウム化合物およびジアルキルベンジルフェニルアンモニウム化合物。

【0029】N-メチルピリジニウムクロリド、N-エチルピリジニウムクロリド、N-ブチルピリジニウムクロリド、N-ドデシルピリジニウムクロリド、N-オクタデシルピリジニウムクロリド、N-メチルまたはブチルピコリニウムクロリド、N-ドデシルピコリニウムクロリド等のN-アルキルピリジニウム化合物およびN-アルキルピコリニウム化合物、およびN-ベンジルピリジニウム化合物。

【0030】およびこれらクロリドに対応するブロミド、アイオダイド、ハイドロキサイド、硫酸塩、リン酸塩、硫酸水素塩、酢酸塩、メチル硫酸塩、エチル硫酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、炭酸塩、炭酸水素塩、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、青酸塩、シアニド酸塩、チオシアニド酸塩、硝酸塩、またはこれらの混合物。

【0031】工業的にはベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド等のベンジルトリアルキルアンモニウム化合物およびテトラ-n-ブチルアンモニウムクロリド等のテトラアルキルアンモニウム化合物が好ましく用いられる。

【0032】一般式(IX)においてX₁で表わされるアニオン残基としては、塩素、臭素、イオウの他、硫酸

塩、リン酸塩、酢酸塩、硫酸水素塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、炭酸塩、炭酸水素塩、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、青酸塩、シアン酸塩、チオシアン酸塩、硝酸塩の残基、および水酸基があげられる。

【0033】第4級ホスホニウム化合物の具体例としてはテトラメチルホスホニウムクロリド、テトラエチルホスホニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムクロリド、オクチトリエチルホスホニウムクロリド、ヘキサデシルトリエチルホスホニウムクロリド、ヘキサデシルトリブチルホスホニウムクロリド、ドデシルトリメチルホスホニウムクロリド、トリオクチルエチルホスホニウムクロリド、テトラコシルトリエチルホスホニウムクロリド等のテトラアルキルホスホニウム化合物、ベンジルトリエチルホスホニウムクロリド、ベンジルトリブチルホスホニウムクロリド等のベンジルトリアルキルホスホニウム化合物、メチルトリフェニルホスホニウムクロリド、エチルトリフェニルホスホニウム等のアルキルトリフェニルホスホニウム化合物。

【0034】テトラフェニルホスホニウムクロリドおよびこれらクロリドに対応するブロミド、アイオダイド、ハイドロオキサイド、硫酸塩、リン酸塩、酢酸塩、硫酸水素塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、炭酸塩、炭酸水素塩、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、青酸塩、シアン酸塩、チオシアン酸塩、硝酸塩、あるいはそれらの混合物が例示される。

【0035】一般式(X)においてAで表わされる二価の残基は、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等であり、好ましくはエチレン基、およびプロピレン基である。また、nは好ましくは5~20の数である。

【0036】ポリアルキレングリコール化合物の具体例としては、たとえば次の化合物が挙げられる。ヘキサエチレングリコール、ポリエチレングリコール200、同300、同400、同600、同1000、同1500、同2000、同4000、同6000等のポリエチレングリコール類及びこれらの混合物、ポリプロピレングリコール400、同1000等のポリプロピレングリコール類、及びこれらの混合物、酸化エチレンと酸化プロピレンの共重合体、上記例示化合物の混合物。

【0037】工業的に好ましく用いられるのは、主として経済的な理由からポリエチレングリコール200、同300、同400、同600等の平均分子量200ないし600程度のポリエチレングリコール類である。

【0038】これらの相間移動触媒は単独で、または二種以上混合して使用してもよい。また、その使用量はイミノイソインドリンに対し、0.1~20重量%が適当である。

【0039】本発明において、イミノイソインドリンとアルキル化剤との反応温度は好ましくは50~130℃で、更に好ましくは60~120℃である。反応時間は

一般的に、攪拌下、30分~15時間、通常1~8時間で完結する。反応終了後、冷却し、そのままあるいはメタノール等の溶媒で希釈した後濾過し、目的染料を単離することができる。本発明によって得られるアントラキノン系染料は合成繊維、とくにポリエステル系合成繊維を通常の方法で鮮明緑青色に染色するのに好適である。本発明によって、染色性、色相、鮮明性、堅牢性、耐汚染性など種々の染料性能に優れる高品質のアントラキノン系染料が高収率で得られる。また、本発明の方法は工業的規模での実施においては、染料のろ過が円滑に行えるなどの操業性に優れ、更には、アルキル化剤としてハロゲン化アルキル類を用いる場合には廃水負荷の低減を計ることもできる。以下、実施例により本発明を具体的に説明する。実施例中、部は重量部を、%は重量%を表す。

【0040】

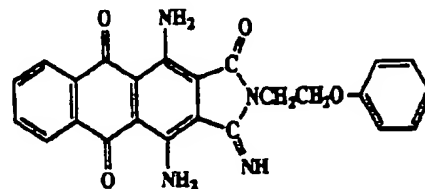
【実施例】

実施例1

イミノイソインドリン10部、ジクロロベンゼン25部、β-フェノキシエチルブロマイド10部、炭酸ナトリウム6.1部、ヨウ化ナトリウム2部、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド0.7部の混合物を100℃で2時間反応させる。ついで反応混合物を冷却してメタノール20部で希釈した後、ろ過する。ろ過は円滑に行うことができ、固形分含量の高いウェットケーキを得る。このウェットケーキをメタノールで洗い、水洗して乾燥する。下記構造式の染料が13.6部得られる。

【0041】

【化7】



【0042】この染料は合成繊維を鮮明な緑味青色に染色でき、得られた染色物の諸堅牢度は良好である。

【0043】実施例2

イミノイソインドリン10部、ジクロロベンゼン20部、メタノール2部、β-メトキシプロピルクロリド5.3部、炭酸ナトリウム6.1部、ヨウ化ナトリウム2部、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド0.7部の混合物を100℃で2時間反応させる。ついで反応混合物を冷却してメタノール20部で希釈した後、ろ過する。ろ過は円滑に行うことができ、固形分含量の高いウェットケーキを得る。このウェットケーキをメタノールで洗い、水洗して乾燥する。下記構造式の染料が11.8部得られる。

【0044】

【化8】

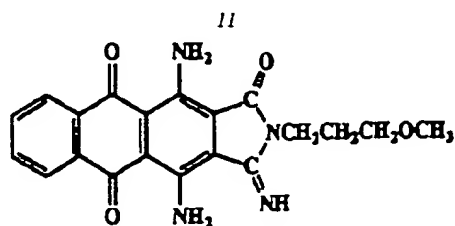
1~8時間
あるいはメ
染料を単離
アントラキ
系合成繊維
適である。
牢性、耐汚
アントラキノ
の方法は工
円滑に行え
剤としてハ
荷の低減を
明を具体的
重量%を表

ンゼン25
、炭酸ナト
ジルトリエ
100℃で
してメタノ
円滑に行う
キを得る。
洗して乾燥



赤青色に染
る。

ンゼン20
クロリド5.
ム2部、
部の混合
混合物を
る。ろ過
ウェット
ールで洗
1.8部得ら



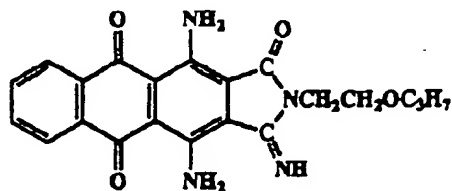
【0045】この染料は合成繊維を鮮明な緑味青色に染色でき、得られた染色物の諸堅牢度は良好である。

【0046】実施例3

イミノイソインドリン10部、ジクロロベンゼン20部、メタノール2部、β-n-プロポキシエチルヨウダイド10.8部、炭酸カリウム7.9部、テトラブチルアンモニウムブロミド1.0部の混合物を100℃で2時間反応させる。ついで反応混合物を冷却してメタノール20部で希釈した後、ろ過する。ろ過は円滑に行うことができ、固形分含量の高いウェットケーキを得る。このウェットケーキをメタノールで洗い、水洗して乾燥する。下記構造式の染料が13.2部得られる。

【0047】

【化9】



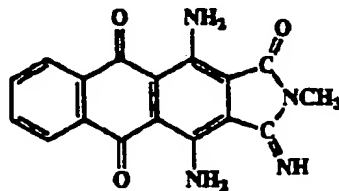
【0048】この染料は合成繊維を鮮明な緑味青色に染色でき、得られた染色物の諸堅牢度は良好である。

【0049】実施例4

イミノイソインドリン10部、クロロベンゼン20部、水酸化カリウム2.8部、ベジルトリエチルアンモニウムクロリド30%水溶液0.3部の混合物を十分に攪拌しながら50℃に昇温し、ジメチル硫酸4.8部を50℃~60℃において滴下した後、60℃で2時間保温する。ついで反応混合物をメタノール20部で希釈した後、ろ過し、ウェットケーキをメタノール、次いで温水で十分に洗浄して乾燥する。下記構造式の染料が10.5部得られる。

【0050】

【化10】



【0051】この染料は合成繊維を鮮明な緑味青色に染色でき、得られた染色物の諸堅牢度は良好である。

【0052】実施例5

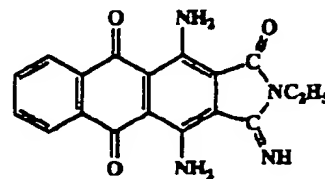
イミノイソインドリン10部、ジクロロベンゼン20

12

部、エタノール2部、硫酸ジエチル9.5部、炭酸ナトリウム6.1部、ベジルトリメチルアンモニウムクロリド0.7部の混合物を80℃で3時間反応させる。ついで反応混合物を冷却してメタノール20部で希釈した後、ろ過する。このウェットケーキをメタノールで洗い、次いで温水で洗浄して乾燥する。下記構造式の染料が11.3部得られる。

【0053】

【化11】



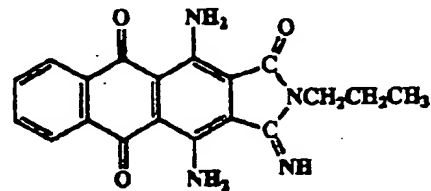
【0054】この染料は合成繊維を鮮明な緑味青色に染色でき、得られた染色物の諸堅牢度は良好である。

【0055】実施例6

イミノイソインドリン10部、ジクロロベンゼン20部、メタノール2部、硫酸ジプロピル10.2部、炭酸ナトリウム6.1部、テトラメチルアンモニウムクロリド0.7部の混合物を80℃で4時間反応させる。ついで反応混合物を冷却してメタノール20部で希釈した後、ろ過する。このウェットケーキをメタノールで洗い、次いで温水で洗浄して乾燥する。下記構造式の染料が10.8部得られる。

【0056】

【化12】



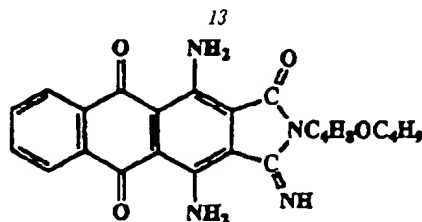
【0057】この染料は合成繊維を鮮明な緑味青色に染色でき、得られた染色物の諸堅牢度は良好である。

【0058】実施例7

イミノイソインドリン10部、クロロベンゼン20部、リン酸 トリーβ-ブトキシブチル19.5部、炭酸ナトリウム6.1部、ベジルトリブチルアンモニウムブロミド1.0部の混合物を110℃で6時間反応させる。ついで反応混合物を冷却してメタノール20部で希釈した後、ろ過する。ろ過は円滑に行うことができ、固形分含量の高いウェットケーキを得る。このウェットケーキをメタノールで洗い、水洗して乾燥する。下記構造式の染料が11.1部得られる。

【0059】

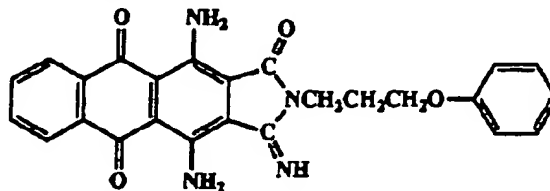
【化13】



【0060】この染料は合成繊維を鮮明な緑青色に染色でき、得られた染色物の諸堅牢度は良好である。

【0061】実施例8

イミノイソインドリン10部、ジクロロベンゼン20部*10



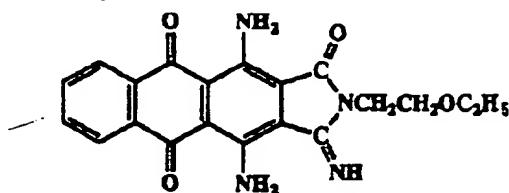
【0063】この染料は合成繊維を鮮明な緑青色に染色でき、得られた染色物の諸堅牢度は良好である。

【0064】実施例9

イミノイソインドリン10部、ジクロロベンゼン20部、メタノール2部、p-トルエンスルホン酸-β-エトキシエチルエステル11.2部、炭酸ナトリウム6.1部、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド0.7部の混合物を100℃で2時間反応させる。ついで反応混合物を冷却してメタノール20部で希釈した後、濾過する。濾過は円滑に行うことができ、固形分含量の高いウェットケーキを得る。このウェットケーキをメタノール洗い、水洗して乾燥する。下記構造式の染料が12.1部(収率98.0%)得られる。

【0065】

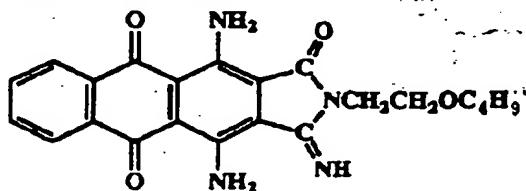
【化15】



【0066】この染料は合成繊維を鮮明な緑青色に染色でき、得られた染色物の諸堅牢度は良好である。

【0067】実施例10

イミノイソインドリン10部、ニトロベンゼン20部、エタノール1.5部、p-トルエンスルホン酸-β-フェノキシエチルエステル12.4部、炭酸ナトリウム5.2部、※



【0072】この染料は、合成繊維を鮮明な緑青色に染色でき、得られた染色物の諸堅牢度は良好である。テト

14

*部、リン酸 トリーβ-フェノキシプロピル18.5部、炭酸カリウム7.9部、ベンジルトリエチルアンモニウムブロミド0.9部の混合物を120℃で3時間反応させる。ついで反応混合物を冷却してメタノール20部で希釈した後、ろ過する。ろ過は円滑に行うことができ、固形分含量の高いウェットケーキを得る。このウェットケーキをメタノールで洗い、水洗して乾燥する。下記構造式の染料が10.2部得られる。

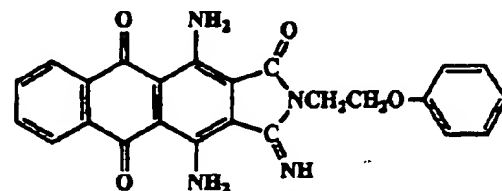
【0062】

【化14】

※ベンジルトリエチルアンモニウムヒドロキシド0.4部の混合物を95℃で2時間反応させる。ついで反応混合物を冷却してメタノール20部で希釈した後、濾過する。濾過は円滑で高固型分のウェットケーキを得る。次いでメタノール洗い、水洗して乾燥する。下記構造式の染料が13.7部(収率98.6%)得られる。

【0068】

【化16】



【0069】この染料は合成繊維を鮮明な緑青色に染色でき、得られた染色物の諸堅牢度は良好である。

【0070】実施例11

イミノイソインドリン10部、モノクロロベンゼン30部、メタノール2部、p-トルエンスルホン酸-β-トキシエチルエステル12.5部、炭酸ナトリウム4.6部、テトラブチルアンモニウムブロミド0.4部の混合物を80℃で4時間反応させる。ついで反応混合物を冷却してメタノール20部で希釈した後、濾過、メタノール洗い、水洗して乾燥する。下記構造式の染料が13.0部(収率98.0%)得られる。

【0071】

【化17】

13.5部、炭
モニウムブ
にさせる。
部で希釈し
き、固形分
ットケーキ
記構造式の

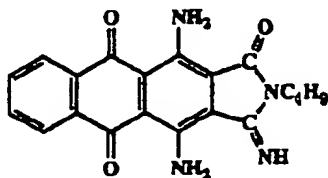
ラプチルアンモニウムブロミドに代えて同量のテトラメ
チルアンモニウムクロリドを用いても同様の結果が得ら
れる。

【0073】実施例12

イミノイソインドリン10部、ニトロベンゼン20部、
水1.5部、p-トルエンスルホン酸プチルエステル11.2
部、炭酸リチウム3.7部、ポリエチレングリコール40
0 0.7部の混合物を90℃で3時間反応させる。つい
で反応混合物を冷却してメタノール20部で希釈した
後、濾過、メタノール洗い、水洗して乾燥する。下記構
造式の染料が得られる。

【0074】

【化18】




【0075】この染料は合成繊維を鮮明な緑青色に染色
でき、得られた染色物の諸堅牢度は良好である。

【0076】実施例13～17

前記、実施例2において、不活性溶媒としてジクロルベ
ンゼンに加えるアルコール類または／および水、脱酸
剤、相間移動触媒およびアルキル化剤を次表のものに変
えてそれぞれ同様に反応させることにより、次表に示す
染料が得られる。なお、表中、アルコールと水について
はその使用量を（ ）内に示す。また、脱酸剤、アルキ
ル化剤については実施例2と同モル比を、相間移動触媒
については同重量を使用する。

【0077】

【表1】

実施 番号	アル コ ール	水	脱 酸 剤	相 間 移 動 触 媒	アル キ ル 化 剤	R	特 異 色
13	メタノール (1部)	—	炭酸ナトリウム	ベンジルトリエチル アンモニウムクロリド	β-エトキシエチルア イソ プロパ ロマイド	-CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	・
14	—	—	炭酸カリウム	ベンジルトリエチル アンモニウムクロリド	β-α-ブトキシエチル クロ ロマイド	-CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	・
15	イソプロピルアル コール (1部)	—	炭酸ナトリウム	テトラメチルアンモ ニウムクロリド	β-α-ブトキシエチル プロ マイド	・	・
16	イソプロピルアル コール (1部)	(0.5部)	炭酸ナトリウム	ポリエチレングリコ ール200	イソプロピルプロ マイド	-CH(CH ₃) ₂	・
17	エタノール (3部)	(0)	炭酸カリウム	ベンジルトリエチル ホスホニウムクロリド	フェニルプロ マイド	-CH ₂ CH ₂ - 	・

【0078】実施例18～20

前記、実施例6において、不活性溶媒としてジクロルベ
ンゼンに加えるアルコール類または／および水、脱酸
剤、相間移動触媒およびアルキル化剤を次表のものに変
えてそれぞれ同様に反応させることにより、次表に示す
染料が得られる。なお、表中、アルコールと水について
はその使用量を（ ）内に示す。また、脱酸剤、アルキ
ル化剤については実施例6と同モル比を、相間移動触媒
については同重量を使用する。

【0079】

0.4部の
反応混合物
濾過する。
る。次いで
造式の染料



青色に染色

ンゼン30
部-3-ブ
ム4.6部、
混合物を8
を冷却して
メタノール洗
3.0部（収

う。テト

【表2】


番号	アルコール	水	脱酸剤	相間移動触媒	アルキル化剤	R	ポリエステル上の色調
18	エタノール (2部)	—	水酸化カリウム	—	ジメチルエチル	$-C_2H_5$	緑青色
19	tert-ブチルアルコール (2部)	—	水酸化ナトリウム	N-メチルピリジニウムクロリド	ジメチル-n-ブチル	$-(CH_2)_7CH_3$	・
20	メタノール (8部)	—	水酸化カリウム	テトラローブチルアンモニウムクロリド	エチル硫酸	$-C_2H_5$	・

【0080】実施例21~23

前記、実施例8において、不活性溶媒としてジクロロベンゼンに加えるアルコール類または／および水、脱酸剤、相間移動触媒およびアルキル化剤を次表のものに変えてそれぞれ同様に反応させることにより、次表に示す染料が得られる。なお、表中、アルコールと水についてはその使用量を()内に示す。また、脱酸剤、アルキル化剤については実施例8と同モル比を、相間移動触媒については同重量を使用する。

【0081】

【表3】

番号	アルコール	水	脱酸剤	相間移動触媒	アルキル化剤	R	ポリエステル上の色調
21	エチレングリコール (1.5部)	(0.8部)	水酸化リチウム	テトラフェニルホスホニウムクロリド	リン酸トリ-β-メトキシプロピル	$-(CH_2)_7OCH_3$	緑青色
22	メタノール (2部)	—	リン酸カリウム	メチルトリフェニルホスホニウムクロリド	リン酸トリ-β-ブトキシエチル	$-(CH_2)_7OCH_2CH_3$	・
23	メタノール (8部)	—	N,N-ジメチルホルムアミド	テトラエチルアンモニウムクロリド	リン酸トリフェニル		・





【0082】実施例24~32

前記、実施例9において、不活性溶媒としてジクロロベンゼンに加えるアルコール類または／および水、脱酸剤、相間移動触媒およびアルキル化剤を次表のものに変えてそれぞれ同様に反応させることにより、次表に示す染料が得られる。なお、表中、アルコールと水についてはその使用量を()内に示す。また、脱酸剤、アルキル化剤については実施例9と同モル比を、相間移動触媒

については同重量を使用する。

[0083]

【表4】

実施例 番号	アルコール	水	脱酸剤	和同移動 触媒	アルキル化剤	R	ポリエステル 上の発色
24	イソプロピル アルコール (8部)	(1.5部)	炭酸ナトリウム	ベンジルトリメチル アンモニウムクロリド	p-トルエンスルホン酸- β-メトキシエチルエステル	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	緑 青 色
25	エタノール (3部)	(0)	炭酸カルシウム	ベンジルトリエチル ホスホニウムクロリド	p-トルエンスルホン酸- フェニルエチルエステル	-CH ₂ CH ₂ - 	.
26	イソブチルアルコール (1部)	(0.5部)	酢酸ナトリウム	ポリエチレングリコー ル200	p-トルエンスルホン酸 -イソプロピルエステル	-CH(CH ₃) ₂	.
27	シクロヘキシル アルコール (1.2部)	(1.3部)	酢酸カリウム	テトラエチル アンモニウムクロリド	p-トルエンスルホン酸 ヒドロキシエチルエステル	-CH ₂ CH ₂ OH	.
28	エチレングリコール (1.5部)	(1.1部)	炭酸リチウム	テトラフェニル ホスホニウムプロミド	p-トルエンスルホン酸 フルリルエステル	-CH ₂ - 	.
29	メタノール (0.5部)	(1.1部)	メタリン酸 ナトリウム	ポリエチレン グリコール600	ペンゼンスルホン酸 アリルエステル	-CH ₂ CH=CH ₂	.
30	エチルセロソルブ (6部)	(1部)	炭酸マグネシウム	ベンジルトリエチル アンモニウムクロリド	ペンゼンスルホン酸-ベンジ ルオキシエチルエステル	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ - 	.
31	無	(0)	炭酸ナトリウム	ベンジルトリエチル アンモニウムクロリド	p-トルエンスルホン酸 シクロヘキシルエステル	- 	.
32	無	(1.1部)	炭酸ナトリウム	メチルトリアフェニル ホスホニウムクロリド	ペンゼンスルホン酸-ター メトキシブチルエステル	-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) OCH ₃	.

シクロルベ
び水、脱酸
のものに変
次表に示す
水について
耐、アルキ
間移動触媒

【手続補正書】

【提出日】平成4年8月24日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】（式中、Rは飽和もしくは不飽和アルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アリーロキシアルキル基、アラール基、アラールオキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルコ

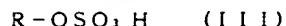
キシアルキル基またはフルフリル基を表わす。)で示されるアントラキノン系染料を製造するにあたり、アルキル化剤として

(i) 下記一般式 (I I)



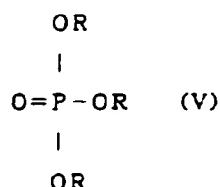
(式中、Xは塩素、臭素または沃素原子を表し、Rは前記の意味を有する。)で示されるハロゲン化アルキル類、

(i i) 下記一般式 (I I I) もしくは (I V)



(式中、Rは前記の意味を有する。)で示される硫酸エステル類、

(i i i) 下記一般式 (V)



(式中、Rは前記の意味を有する。)で示されるリン酸エステル類、または、

(i V) 下記一般式 (V I)



(式中、Aはフェニル基又はトリール基を表し、Rは前記の意味を有する。)で示される有機スルホン酸エステル類を用い、アルキル化剤がハロゲン化アルキル類、リン酸エステル類または有機スルホン酸エステル類であるときは、相関移動触媒の存在下に反応を行うことを特徴とする方法である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】これらの不活性溶媒の使用量は特に制限されないが、通常はイミノイソインドリンに対し、1～5重量倍が適当である。本発明において、アルキル化剤として有機スルホン酸エステル類を用いる場合にはアントラキノン系染料の染料の性能をより一層向上させるために、A群だけの溶媒でもよいがA群の溶媒にB群の溶媒を併用する事が好ましい。又、アルキル化剤として硫酸エステル類、リン酸エステル類やハロゲン化アルキル類を用いる場合にも、場合によりA群の溶媒とB群の溶媒を併用してもよい。この場合のB群の溶媒の使用量は、混合溶剤中、好ましくは1～50重量%、更に好ましくは5～30重量%である。また、本発明の効果を損わない範囲で不活性溶媒に水が混入することは差し支えない。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】一般式 (I) において、Rで表わされる飽和アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ドデシルなどの直鎖または分枝のC₁～C₁₂アルキル基が例示され、不飽和アルキル基としては、ビニル、アリル、ブテニル、オクテニルなどのC₂～C₈アルケニル基などが例示される。アルコキシアルキル基としては、メトキシエチル、エトキシエチル、プロポキシエチル、ブトキシエチル、オクチルオキシエチル、メトキシプロピル、エトキシプロピル、メトキシブチルなどのC₁～C₄アルコキシC₁～C₄アルキル基が、シクロアルキル基としてはシクロヘキシルなどのC₁～C₆シクロアルキル基が、アリールオキシアルキル基としてはフェノキシエチルなどのアリールオキシC₁～C₄アルキル基が、アラキル基としてはベンジル、フェネチルなどが、アラキルオキシアルキル基としてはベンジルオキシエチル、フェネチルオキシエチルなどのアラキルオキシC₁～C₄アルキル基が、ヒドロキシアルキル基としてはヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、ヒドロキシブチルなどのヒドロキシC₁～C₄アルキル基が、アルコキシアルコキシアルキル基としてはメトキシエトキシエチル、エトキシエトキシエチル、ブトキシエトキシエチルなどのC₁～C₄アルコキシC₁～C₄アルコキシC₁～C₄アルキル基が、それぞれ例示される。Rはさらにフルフリル基であってもよい。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

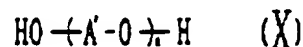
【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】ポリアルキレングリコール化合物は、例えば、下記一般式 (X) で示すことができる。

【化6】



【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】(式中、A'は炭素数2～4の2価の脂肪族飽和炭化水素残基、nは5～150の数を表す。)

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】第4級ホスホニウム化合物の具体例としてはテトラメチルホスホニウムクロリド、テトラエチルホスホニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムクロリド、オクチルトリエチルホスホニウムクロリド、ヘキサデシルトリエチルホスホニウムクロリド、ヘキサデシルトリブチルホスホニウムクロリド、ドデシルトリメチルホスホニウムクロリド、トリオクチルエチルホスホニウムクロリド、テトラコシルトリエチルホスホニウムクロリド等のテトラアルキルホスホニウム化合物、ベンジルトリエチルホスホニウムクロリド、ベンジルトリブチルホスホニウムクロリド等のベンジルトリアルキルホスホニウム化合物、メチルトリフェニルホスホニウムクロリド、エチルトリフェニルホスホニウムクロリド等のアルキルトリフェニルホスホニウム化合物。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正内容】

【0040】

【実施例】

実施例1

イミノイソインドリン10部、ジクロルベンゼン25部、 β -フェノキシエチルブロマイド10部、炭酸ナトリウム6.1部、ヨウ化ナトリウム2部、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド0.7部の混合物を100℃で2時間反応させる。ついで反応混合物を冷却してメタノール20部で希釈した後、ろ過する。ろ過は円滑に行うことができ、固形分含量の高いウェットケーキを得る。このウェットケーキをメタノールで洗い、水洗して乾燥する。下記構造式の染料が13.6部得られる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正内容】

【0043】実施例2

イミノイソインドリン10部、ジクロルベンゼン20部、メタノール2部、 β -メトキシプロピルクロリド5.3部、炭酸ナトリウム6.1部、ヨウ化ナトリウム2部、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド0.7部の混合物を100℃で2時間反応させる。ついで反応混合物を冷却してメタノール20部で希釈した後、ろ過する。ろ過は円滑に行うことができ、固形分含量の高いウェットケーキを得る。このウェットケーキをメタノールで洗い、水洗して乾燥する。下記構造式の染料が11.8部得られる。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正内容】

【0046】実施例3

イミノイソインドリン10部、ジクロルベンゼン20部、メタノール2部、 β -n-プロポキシエチルアイオダイド10.8部、炭酸カリウム7.9部、テトラブチルアンモニウムブロミド1.0部の混合物を100℃で2時間反応させる。ついで反応混合物を冷却してメタノール20部で希釈した後、ろ過する。ろ過は円滑に行うことができ、固形分含量の高いウェットケーキを得る。このウェットケーキをメタノールで洗い、水洗して乾燥する。下記構造式の染料が13.2部得られる。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正内容】

【0049】実施例4

イミノイソインドリン10部、クロルベンゼン20部、水酸化カリウム2.8部、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド30%水溶液0.3部の混合物を十分に攪拌しながら50℃に昇温し、ジメチル硫酸4.8部を50℃~60℃において滴下した後、60℃で2時間保温する。ついで反応混合物をメタノール20部で希釈した後、ろ過し、ウェットケーキをメタノール、次いで温水で十分に洗浄して乾燥する。下記構造式の染料が10.5部得られる。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正内容】

【0052】実施例5

イミノイソインドリン10部、ジクロルベンゼン20部、エタノール2部、ジエチル硫酸9.5部、炭酸ナトリウム6.1部、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド0.7部の混合物を80℃で5時間反応させる。ついで反応混合物を冷却してメタノール20部で希釈した後、ろ過する。このウェットケーキをメタノールで洗い、次いで温水で洗浄して乾燥する。下記構造式の染料が11.8部得られる。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正内容】

【0055】実施例6

に表わされる飽和プロピル、ブタジールなどの基が例示され、リル、ブテニル基などが例示、メトキシエチル、ブトキシエチル、ヘキシル、エトキシ、アルコキシル基として、コアルキル基、エノキシエチル基が、アラジが、アラリキシエチル、ナキシC、として、ヒドロキシブチル、アルコキシエチル、ブトキシエチル、ヘキシルC、Rはさらに

合物は、例え

2価の脂肪族基。

イミノイソインドリン10部、ジクロルベンゼン20部、メタノール2部、ジプロピル硫酸10、2部、炭酸ナトリウム6、1部、テトラメチルアンモニウムクロリド0、7部の混合物を80℃で4時間反応させる。ついで反応混合物を冷却してメタノール20部で希釈した後、ろ過する。このウェットケーキをメタノールで洗い、次いで温水で洗浄して乾燥する。下記構造式の染料が10、8部得られる。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正内容】

【0058】実施例7

イミノイソインドリン10部、クロルベンゼン20部、リン酸トリ-β-ブトキシブチル19、5部、炭酸ナトリウム6、1部、ベンジルトリブチルアンモニウムブロミド1、0部の混合物を110℃で6時間反応させる。ついで反応混合物を冷却してメタノール20部で希釈した後、ろ過する。ろ過は円滑に行うことができ、固形分含量の高いウェットケーキを得る。このウェットケーキをメタノールで洗い、水洗して乾燥する。下記構造式の染料が11、1部得られる。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正内容】

【0061】実施例8

イミノイソインドリン10部、ジクロルベンゼン20部、リン酸トリ-β-フェノキシプロピル18、5部、炭酸カリウム7、9部、ベンジルトリメチルアンモニウムブロミド0、9部の混合物を120℃で3時間反応させる。ついで反応混合物を冷却してメタノール20部で希釈した後、ろ過する。ろ過は円滑に行うことができ、固形分含量の高いウェットケーキを得る。このウェットケーキをメタノールで洗い、水洗して乾燥する。下記構造式の染料が10、2部得られる。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書


【補正対象項目名】0077

【補正方法】変更

【補正内容】

【0077】

【表1】

染料番号	アルコール	水	炭酸塩	リン酸塩	アルキル化剤	R	色
13	メタノール (1部)	—	炭酸ナトリウム	ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド	β-エトキシエチルアミド	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	黄
14	—	—	炭酸カリウム	ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド	β-β-ブトキシエチルアミド	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	・
15	イソプロピルアルコール (1部)	—	炭酸ナトリウム	テトラメチルアンモニウムクロリド	β-β-ブトキシエチルアミド	・	・
16	イソブチルアルコール (1部)	(0.5部)	炭酸ナトリウム	ポリエチレングリコール 200	イソプロピルプロピルアミド	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	・
17	エタノール (3部)	—	炭酸カルシウム	ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド	フェニルプロピルアミド		・

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書


【補正対象項目名】0083


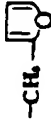


【補正方法】変更

【補正内容】

【0083】

【表4】

17	エタノール (3.60)	—	ベンジルトリエチルホスホニウムクロリド	フェニルクロロライド		.
----	--------------	---	---------------------	------------	---	---

発明番号	アルコール	水	触媒	相轉移触媒	アルキル化合物	R	ポリエタレン上の発色
24	イソプロピルアルコール (6.60)	(1.500)	硫酸ナトリウム	ベンジルトリエチルホスホニウムクロリド	p-トルエンスルホン酸-メトキシエチルエステル	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	緑青色
25	エタノール (3.60)	—	硫酸カルシウム	ベンジルトリエチルホスホニウムクロリド	p-トルエンスルホン酸-フェニルエチルエステル		.
26	イソブチルアルコール (1.50)	(1.500)	硫酸ナトリウム	ポリエチレングリコール 200	p-トルエンスルホン酸-イソプロピルエチルエステル	-CH(CH ₃) ₂	.
27	シクロヘキシルアルコール (1.200)	(1.200)	硫酸カリウム	テトラエチルホスホニウムクロリド	p-トルエンスルホン酸-ヒドロキシエチルエステル	-CH ₂ CH ₂ OH	.
28	エチレングリコール (1.500)	(1.500)	硫酸リチウム	テトラフェニルホスホニウムクロリド	p-トルエンスルホン酸-フルフリルエチルエステル		.
29	メタノール (0.550)	(0.550)	メタリン酸ナトリウム	ポリエチレングリコール 600	ベンゼンスルホン酸-アリルエステル	-CH ₂ CH=CH ₂	.
30	エチルセロソルブ (6.60)	(1.60)	硫酸マグネシウム	ベンジルトリエチルホスホニウムクロリド	ベンゼンスルホン酸-ベンジルオキシエチルエステル		.
31	—	—	硫酸ナトリウム	ベンジルトリエチルホスホニウムクロリド	p-トルエンスルホン酸-シクロヘキシルエチルエステル		.
32	—	(1.600)	硫酸ナトリウム	メチルトリアニルホスホニウムクロリド	ベンゼンスルホン酸-ターメトキシエチルエステル	-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)OCH ₃	.

フロントページの続き

(72)発明者 村田 明

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住
友化学工業株式会社内

(72)発明者 池田 隆春

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住
友化学工業株式会社内